日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 9月19日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-328163

REC'D 16 SEP 2004

[ST. 10/C]:

[JP2003-328163]

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

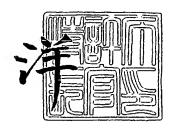
積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 3日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11



【書類名】 【整理番号】

【書類名】 特許願 【整理番号】 03P01256

 【提出日】
 平成15年 9月19日

 【あて先】
 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 1/22 B23K 1/00 B41M 1/12 C09D 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

【氏名】 一谷 基邦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

【氏名】 伊井 大三

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

変性ポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤及び金属材料及び・又は無機材料を含有するスクリーン印刷用ペースト

【請求項2】

変性ポリビニルアセタール樹脂が、エチレン含有量1~20mo1%、及びケン化度が80mo1%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化したものであることを特徴とする請求項1記載のスクリーン印刷用ペースト。

【請求項3】

変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が40~80mol%であることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタール樹脂を含有するスクリーン印刷用ペースト。

【請求項4】

エチレン含有量 $1 \sim 20 \text{ mo} 1\%$ 、及びケン化度が 80 mo 1%以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び/またはアセトアルデヒドでアセタール化することを特徴とする請求項 $1 \sim 3$ 項のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタール樹脂を含有するスクリーン印刷用ペースト。



【発明の名称】スクリーン印刷用ペースト

【技術分野】

[0001]

本発明は、電子機器に使用される多層回路基板、積層コイル、積層コンデンサ、及びそれらを含む積層部品の電極形成に用いられる導電ペースト、絶縁ペースト、あるいはプラズマディスプレイパネル等に用いられるガラスペースト等に使用され、特にスクリーン印刷性を要求されるペーストに好適に使用することのできるバインダ、及びそれを用いたペーストに関する。

【背景技術】

[0002]

積層型の電子部品、例えば、積層セラミックコンデンサを製造する場合には、一般に次のような工程を経て製造される。ポリビニルブチラール樹脂やポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂等のバインダ樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。このスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、またはステンレススチール(SUS)プレート等の支持体面に流延成形する。これを加熱等により、溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

[0003]

次に、上記セラミックグリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダ成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。一方、プラズマディスプレイパネルを製造する場合は、一般に次の様な工程で行われる。ガラス基板に表示電極、バス電極を形成する。さらに誘電体層、MgO層を形成することで前面ガラス基板を作製する。一方、ガラス基板にデータ電極を形成し、誘電体層を形成する。さらにバリアリブ、蛍光体層を形成することで背面ガラス基板を作製する。これらの前面ガラス基板、背面ガラス基板を張り合わせ、排気、放電ガスを封入した後、プリント基板を実装し、パネルが完成する。

[0004]

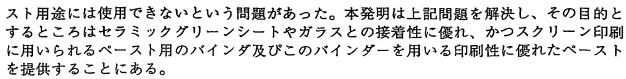
背面ガラス基板製造工程のうち、バリアリブは一般に次のようにして形成される。バリアリブ材をスクリーン印刷し、ドライフィルムレジストをラミネートする。フォトマスクを通して露光、現像しパターンを形成する。その後、サンドブラストにてバリアリブ材をパターン状に切削し、残ったドライフィルムレジストを剥離した後、焼成する。バリアリブ材には一般に、ガラスペーストが使用されており、ガラス粉末、エチルセルロースやアクリル等のバインダ樹脂、 α ーテルピネオール、ブチルカルビトールアセテート等の溶剤から構成されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

これらの導電ペースト用やガラスペースト用バインダとして、中でも、スクリーン印刷に用いられるペースト用バインダとして、一般にエチルセルロースが用いられている。しかしながら、例えば、積層セラミックコンデンサの多層化に伴う積層面の薄膜化やプラズマディスプレイパネル(PDP)の大画面化等の要求に対して、エチルセルロースでは強度、接着性、耐薬品性が不十分であった。一方、積層セラミックコンデンサのセラミックグリーンシートには、ポリビニルブチラール樹脂が用いられている。ポリビニルブチラール樹脂は、強度、接着性はエチルセルロースよりも優れているがスクリーン印刷性が悪く、印刷時にペーストが版から離れにくい、いわゆる糸引き現象が見られるため、導電ペー



【課題を解決するための手段】

[0006]

変性ポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤及び金属材料及び・又は無機材料を含有する スクリーン印刷用ペーストとする。

[0007]

上記の目的を達成するためには、エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂を用いることが好ましい。特には、上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が40~80mol%であるもの、または上記エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び/またはアセトアルデヒドでアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂を用いる。この変性ポリビニルアセタール樹脂は、単独でペースト用バインダとして、もしくは他の添加物と併用してペースト用バインダに含有される。

[0008]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のスクリーン印刷用ペーストでは、変性ポリビニルアセタール樹脂用いる。変性ポリビニルアセタール樹脂としては、エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化したことを特徴とする変性ポリビニルアセタール樹脂単独、もしくは該変性ポリビニルアセタール樹脂を含有するものであることが好ましい。

[0009]

本発明に係る、変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルとエチレンの共重合体をケン化することにより得られる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。

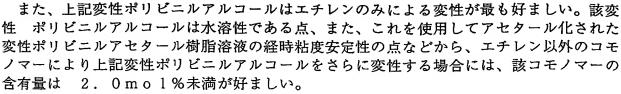
[0010]

エチレン単位の含有量は1~20mol%であることが好ましい。エチレンの含有量が 1mol%未満の場合には、スクリーン印刷性の改善効果が発現せず、20mol%を超える場合には上記変性ポリビニルアルコールの水溶性が低下するため変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化反応が困難になったり、あるいは、できあがった変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が低下し、ペースト作製に支障が出たり、経時粘度安定性が悪くなることがある。

[0011]

上記変性ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、プチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体とエチレンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

[0012]



[0013]

また、上記変性ポリビニルアルコールのケン化度は、80mo1%以上であることが好ましい。80mo1%未満では、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が進み難くなり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難になるためである。

[0014]

上記変性ポリビニルアルコールを使用する場合、エチレン含有量が $1\sim20\,\mathrm{mol}\,80$ 範 囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが好ましい。エチレン含有量が $1\sim20\,\mathrm{mol}\,80$ の $1\,80$ の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、あるいは、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して使用し、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のエチレン含有量が $1\sim20\,\mathrm{mol}\,80$ となるようにしても良い。

[0015]

また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80mo1%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、あるいは、ケン化度80mo1%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80mo1%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、ケン化度を80mo1%以上に調整してから使用しても良い。

[0016]

本発明に係る変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することによって得られる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加し、公知の方法でアセタール化反応を行うことによって合成することができる。

[0 0 1 7]

変性ポリビニルアルコールのアセタール化に用いるアルデヒドとしては、特に限定されるものではないが、例えばホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2ーエチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2ーメチルベンズアルデヒド、3ーメチルベンズアルデヒド、4ーメチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、p-ロピオンアルデヒド等が挙げられ、これらのアルデヒドが単独で或いは2種以上を組み合わせて用いられる。特に、アセトアルデヒド及び/またはブチルアルデヒドでアセタール化したものが好ましい。

[0018]

上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で40~80mo1%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40mo1%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。逆に、全アセタール化度が80mo1%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、塗膜強度が低下することがある。

[0019]

本発明で用いられるアセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2つの水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2つの水酸基を数える方法で計算されたアセタール化度のmol%を用い

る。

[0020]

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定はされないが、300~2400 の範囲であることが好ましい。重合度が300未満では塗膜強度がなく、クラック等が入り易く、逆に重合度が2400を超えるとペースト粘度が高くなりすぎ、ハンドリング性を低下させる恐れがある。

[0021]

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の製造方法の一例を、より具体的に説明する。まず、上記変性ポリビニルアルコールを水に溶解させる。次に、塩酸のような酸触媒の存在で、前記のアセタール化度を与えるように、所定量のアルデヒド、好ましくはアセトアルデヒド及び/またはブチルアルデヒドと反応させた後、水酸化ナトリウム等のアルカリで中和し、水洗、乾燥を行うことにより得られる。

[0022]

本発明のスクリーン印刷用ペーストは、変性ポリビニルアセタール樹脂、主には導電性 の金属材料及び/又は無機材料と有機溶剤からなる。これらをブレンダーミル、3本ロー ル等の各種混合機を用いて混合することにより得られる。

[0023]

上記金属材料としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅等の金属粉や各種合金等が使用され、これらは、単独或いは2種以上組み合わせて用いてもかまわない。

[0024]

また、無機粉末としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネムルライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等のセラミック粉末や、例えば、酸化鉛ー酸化ホウ素一酸化ケイ素一酸化カルシウム系ガラス、酸化亜鉛一酸化ホウ素一酸化ケイ素系ガラス、酸化鉛一酸化亜鉛一酸化ホウ素一酸化ケイ素系ガラスなどのガラス粉末が挙げられる。これらの金属材料や無機材料はそれぞれ単独で使用しても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。

[0025]

上記有機溶剤としては、本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解しうるものであれば良く、特に限定されるものではないが、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ベンタン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチルで、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、αーテルピネオールやブチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

[0026]

尚、本発明のスクリーン印刷用ペーストには、本発明の効果を損なわない程度に、適宜 、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

[0027]

本発明のスクリーン印刷用ペーストに用いるバインダとしては、エチレン含有量 1~20 mo 1%、及びケン化度が80 mo 1%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール 樹脂単体を使用するか、もしくは本発明の効果を損なわない程度に該変性ポリビニルアセタール樹脂と他のバインダ樹脂、例えば、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を適宜組合せて使用してもかまわない。このような場合、例えばポリビニルブチラールのようなポリビニルアセタール樹脂との組合せでは、糸引き性の観点から該変性ポリビニルアセタール樹脂の混合量としては30重量%以上が望ましい。



また、本発明で用いる変性ポリビニルアセタール樹脂の使用量としては、使用する金属材料又は絶縁材料100重量部に対して、 $1\sim50$ 重量部が好ましく、さらには $3\sim30$ 重量部が好ましい。少なすぎるとペーストの成膜性能が劣り、多すぎると脱脂・焼成後のカーボン成分が残留しやすくなる。

【発明の効果】

[0029]

上述したように、本発明のスクリーン印刷用ペーストは、変性ポリビニルアセタール樹脂を用いているので、スクリーン印刷性、接着性に優れる。従って、スクリーン印刷工程に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0030]

以下、本発明を実施例において、更に詳細に説明する。

(実施例)

[0031]

(変性ポリビニルアセタール樹脂(樹脂-1)の合成)

重合度 1700、エチレン含有量 10mo1%、ケン化度 88mo1%の変性ポリビニルアルコール 193 gを純水 2900 gに加え、90 Cの温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 28 Cに冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 20 gと n — ブチルアルデヒド 115 gとを添加し、液温を 20 Cに下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を 30 C、5 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られたポリビニルアセタール樹脂を $DMSO-d^6$ (ジメチルスルホキサイド)に溶解し、13 C -NMR(核磁気共鳴スペクトル)を用いてアセタール化度を測定したところ、ブチラール化度は 65mo1%であった。

[0032]

(変性ポリビニルアセタール樹脂(樹脂-2)の合成)

重合度600、エチレン含有量 5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコール、及びアセタール化させるアルデヒドとしてnーブチルアルデヒドとアセトアルデヒドの重量比で2:1混合物を用いた以外は樹脂-1と同様の操作を行い、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0033]

比較例では、ペースト用バインダとして、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」)及びエチルセルロース(ハーキュレス製 「N-100」)を用いた。

[0034]

(ビヒクルの作製)

表1に示す様、実施例1、2、5、6及び比較例1、3では、有機溶剤として α -テルピネオール又はヘキサン酸エチルを使用し、上記樹脂を固形分が10wt%となるように有機溶剤に溶解し、ビヒクルを作製した。

[0035]

(ペーストの作製)

表1に示す様に実施例3,4、7,8及び比較例2,4では、金属材料としてニッケル粉を用いてペーストを作製した。ニッケル粉(三井金属製「2020SS」)100重量部とバインダとして表1に示すペースト用バインダ7重量部、及び表1に示す溶剤60重量部を混合した後、三本ロールで混練してペーストを得た。

[0036]

(セラミックグリーンシートの作製)

ポリビニルプチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌

出証特2004-3079177



溶解した。さらに、この樹脂溶液に可塑剤としてジプチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。こうして得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-03(平均粒径0.3 μ m)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。このスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約5 μ mになるように塗布し、常温で1時間風乾し、さらに熱風乾燥機、80 $\mathbb C$ で3時間、続いて120 $\mathbb C$ で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

[0037]

実施例 $1 \sim 8$ のビヒクル又はペーストを用いてスクリーン印刷性を評価し結果を表1 に示す。性能評価(接着性、スクリーン印刷性)は、下記の方法により行った。

[0038]

(スクリーン印刷性)

スクリーン印刷性は以下のように評価した。株式会社ミノグループ製スクリーン印刷機(ミノマットY-3540)を及びSXスクリーン版(SX300B)を用いて、上記セラミックグリーンシート及びポリエステルフィルムに印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察した。印刷面に糸状のビヒクル又はペーストが観察されたものを糸引き有りとした。

[0039]

(接着性)

【0040】 【表1】

	ペースト用バインダ	有機溶剤	状態	スクリーン印刷性 (糸引き性)	接着性
実施例1	樹脂-1	αーテルピネオール	ビヒクル	無	-
実施例2	樹脂-1	ヘキサン酸エチル	ピヒクル	無	_
実施例3	樹脂一1	αーテルピネオール	ペースト	無	0
実施例4	樹脂-1	ヘキサン酸エチル	ペースト	無	0
実施例 5	樹脂-2	α - テルビネオール	ピヒクル	無	_
実施例6	樹脂-2	ヘキサン酸エチル	ビヒクル	無	_
実施例7	樹脂-2	αーテルビネオール	ペースト	無	0
実施例8	樹脂-2	ヘキサン酸エチル	ペースト	無	0
比較例1	ポリピニルプチラール樹脂	αーテルピネオール	ビヒクル	多数	_
比較例2	ポリピニルプチラール樹脂	αーテルピネオール	ペースト	小数	0
比較例3	エチルセルロース	αーテルピネオール	ビヒクル	無	-
比較例4	エチルセルロース	αーテルピネオール	ペースト	無	×

[0041]

判定 (接着性)

○: デラミネーションなし、 ×: デラミネーションあり

[0042]

表 1 から分かるように、変性ポリビニルアセタール樹脂を用いたビヒクル及びペースト はスクリーン印刷性及び接着性の両方に優れることが分かる。

【産業上の利用可能性】



[0043]

上述したように、本発明のスクリーン印刷用ペースト、接着性に優れるので、積層セラミックコンデンサ用導電ペースト、絶縁ペースト、プラズマディスプレイパネル用ガラスペースト、等のスクリーン印刷工程に使用されるスクリーン印刷用として好適に使用することができ、電子機器に使用される多層回路基板、積層コイル、積層コンデンサ、及びそれらを含む積層部品の電極形成等の利用できる。

1/E



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

セラミックグリーンシートやガラスとの接着性に優れ、かつスクリーン印刷に用いられるスクリーン印刷用ペーストを提供することにある。

【解決手段】

エチレン含有量 1~20 mo 1%、及びケン化度が80 mo 1%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂を用いる。特には、上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が40~80 mo 1%であるもの、または上記エチレン含有量 1~20 mo 1%、及びケン化度が80 mo 1%以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び/またはアセトアルデヒドでアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂を用いる。この変性ポリビニルアセタール樹脂に、有機溶剤、金属材料及び又は無機材料からスクリーン印刷用ペーストを作製する。

【選択図】 なし



特願2003-328163

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

发 更 埋 田 」 住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社